

⑫ 公開特許公報(A) 平1-299874

⑤Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成1年(1989)12月4日
 C 09 B 47/04 7537-4H
 67/50 7433-4H
 G 03 G 5/06 3 7 1 6906-2H 審査請求 未請求 請求項の数 8 (全10頁)

⑭発明の名称 γ 型チタニウムフタロシアニン化合物、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

⑯特 願 昭63-129327

⑰出 願 昭63(1988)5月26日

⑱発 明 者 榎 田 年 男 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称

(その製造方法)
 γ 型チタニウムフタロシアニン化合物およびそれを用いた電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. X線回折図上において、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.3° 、 17.7° 、 24.0° 、 27.2° および 28.6° に明確なX線回折ピークを有することを特徴とする γ 型チタニウムフタロシアニン化合物。

2. X線回折図上において、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.3° 、 17.7° 、 24.0° 、 27.2° および 28.6° に明確なX線回折ピークを有し、この中で 27.2° のX線回折ピークが最も強く、かつ、ブラッグ角度の $8^\circ \sim 15^\circ$ のX線回折ピーク強度が、 27.2° のX線回折ピークの強度に対して10%以下であることを特徴とする γ 型チタニウムフタロシアニン化合物。

3. 化合物結晶の一次粒子径が $0.2 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載の γ 型チタニウムフタロシアニン化合物。

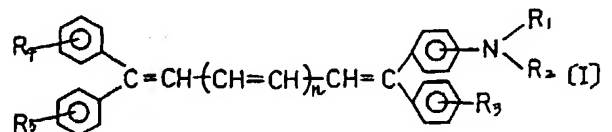
ニウムフタロシアニン化合物。

4. チタニウムフタロシアニン化合物をアシッドペーシングまたはアシッドスラリー処理した後、極性有機溶媒で処理することを特徴とする γ 型フタロシアニン化合物の製造方法。

5. 導電性支持体上に電荷発生剤および電荷移動剤を使用してなる電子写真感光体において、電荷発生剤が請求項1ないし3記載の γ 型チタニウムフタロシアニン化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

6. 導電性支持体上に電荷発生剤および電荷移動剤を使用してなる電子写真感光体において、電荷発生剤が請求項1ないし3記載の γ 型チタニウムフタロシアニン化合物であり、電荷移動剤がスチリル系化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

7. スチリル系化合物が、一般式(1)で示される化合物であることを特徴とする、請求項5記載の電子写真感光体。



(式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリアル基、 R_3 、 R_4 、 R_5 は水素原子または $-NR_1(R_2)$ 基を示し、 n は0または1である。)

8. 導電性支持体上に、無機または有機の中間層を有する請求項5ないし6項記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、 r 型チタニウムフタロシアニン化合物に関し、さらには、優れた露光感度特性、波長特性を有する本光半導体材料を使用した電子写真感光体に関する。

(従来の技術)

従来、電子写真感光体の感光体としては、セレン、セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムおよびテルルなどの無機光導電体を用いたものが主として使用されて来た。近年、半導体レーザーの発展は目覚ましく、小型で安定したレーザー発振器が安価に入手出来るようになり、電子写真用光源として用いられ

始めている。しかし、これらの装置に短波長光を発振する半導体レーザーを用いるのは、寿命、出力等を考えれば問題が多い。従って、従来用いられて来た短波長領域に感度を持つ材料を半導体レーザー用に使うには不适当であり、長波長領域(780nm以上)に高感度を持つ材料を研究する必要性が生じて来た。最近是有機系の材料、特に長波長領域に感度を持つことが期待されるフタロシアニンを使用し、これを積層した積層型有機感光体の研究が盛んに行なわれている。例えば、二価のフタロシアニンとしては、 d 型銅フタロシアニン($d-CuPc$)、 X 型無金属フタロシアニン($X-H_2Pc$)、 r 型無金属フタロシアニン($r-H_2Pc$)が長波長領域に感度を持つ。三価、四価の金属フタロシアニンとしては、クロロアルミニウムフタロシアニン($AlPcCl$)、クロロアルミニウムフタロシアニクロライド($ClAlPcCl$)、オキソチタニウムフタロシアニン($TiOPc$)またはクロロインジウムフタロシアニン($InPcCl$)を蒸着し、次いで可溶性溶媒の蒸気に接触させて長波長、高感度化する方法(特開昭57-39484号、特開昭59

-166959号公報)、第IV族金属としてTi、SnおよびPbを含有するフタロシアニンを各種の置換基、誘導体またはクラウンエーテルなどのシフト化剤を用いて長波長処理をする方法(特願昭59-36254号、特願昭59-204045号)により、長波長領域に感度を得ている。

特開昭59-166959号公報記載の、基板上にオキソチタニウムフタロシアニンまたはインジウムクロロフタロシアニンを蒸着し、次いで、可溶性溶媒の蒸気に接触させることにより作成した電荷発生層を設けた電子写真感光体は、蒸着層を結晶化するため、膜厚が不均一になり電子写真諸特性低下および画像欠陥を引き起す。また、特開昭59-49544号公報記載の、オキソチタニウムフタロシアニンを使用して電荷発生層を作成し、その上に2,6-ジメトキシ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを原料とするポリエステルを主成分とする電荷移動層を設けた電子写真感光体は、残留電位が高く、使用方法に制約が多い。

従来、公知のオキソチタニウムフタロシアニンは、強固に凝集した塊状粒子であり、凝集した粒子間に

含まれる不純物が多く、結晶化の際に必ず結晶成長するため、また顔料粒子径が大きいなどのために、それらを用いて蒸着および分散塗布された電荷発生層は、均一性および分散安定性を欠いていた。それにより、均質な電荷発生層を得ることが難しく、美しい画像を得ることや安定性のある感光体を得ることは出来なかった。

例えば特開昭59-49544号、特開昭59-166959号公報に示されているX線回折図から明らかなように、使用されているオキソチタニウムフタロシアニンは光吸収効率が十分でなく、電荷発生層のキャリア発生効率の低下、電荷移動層へのキャリアの注入効率の低下、さらには、長期にわたる繰返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、画像安定性などの電子写真諸特性を十分満足していない欠点があった。

また、特開昭61-109056号、特開昭61-171771号およびUSP4,664,997により、熱水処理した後、N-メチルピロリドン処理して精製したチタニウムフタロシアニン化合物とバインドポリマーを含む電荷発生層を設けた電子写真感

光体は、N-メチルピロリドンによる熱懸濁処理の前後に使用されるアルコール類およびエーテル類は極性が強いので、精製工程中チタニウムフタロシアニン化合物の結晶粒子は強固に凝集し、その後の精製は困難になる。合成時に生成する酸類、中間不純物は凝集粒子の中や表面に残りやすく、そのために次の工程で使用されるN-メチルピロリドンは分解し、反応を起こし電気的諸特性は低下せざるを得ない。

これらの場合光吸収効率が十分でなく、電荷発生層のキャリア発生効率の低下、電荷移動層へのキャリアの注入効率の低下、さらには、長期にわたる繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、画像安定性などの電子写真諸特性を十分満足していない欠点があった。

プリンター用のデジタル光源として、LEDも実用化されている。可視光領域のLEDも使われているが、一般に実用化されているものは、650nm以上、標準的には660nmの発振波長を持っている。アゾ化合物、ペリレン化合物、セレン、酸化亜鉛等は、650nm前後で十分な光感度を有するとは言え

ない。従来までに報告されているオキソチタニウムフタロシアニンを電荷発生剤に用いた電子写真感光1の最大感度波長は780~830(nm)のみにあり、600~700(nm)の感度は低くなり、LED用感光体としては不十分であった。

(発明が解決しようとする問題点)

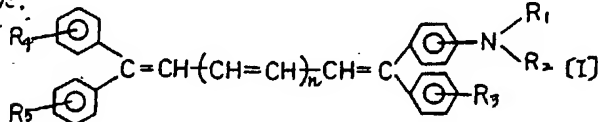
本発明の目的は、優れた露光感度特性、分光感度に加えて、長期にわたる繰り返し使用時の耐劣化特性、耐刷性、および画像安定性を有する電子写真感光体を得ることにある。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段および作用)

本発明は、X線回折図において、ブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.3° 、 17.7° 、 24.0° 、 27.2° および 28.6° に明確なX線回折ピークを有する γ 型チタニウムフタロシアニン化合物であり、さらには、このX線回折ピークの中で 27.2° のX線回折ピークが最も強く、かつブラッグ角度の $8^\circ \sim 15^\circ$ のX線回折ピーク強度が 27.2° のX線回折ピークの強度に対して10%以下である γ 型チタニウムフタロシアニン化合物である。

さらには、導電性支持体上に電荷発生剤および電荷移動剤を使用してなる電子写真感光体において、電荷発生剤が前記 γ 型チタニウムフタロシアニン化合物である電子写真感光体であり、望ましくは、電荷移動剤がスチリル系化合物であり、詳細に言えば、スチリル系化合物が、一般式(I)で示される化合物である電子写真感光体により前記の目的を達成した。



(式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基、 R_3 、 R_4 、 R_5 は水素原子または $-NR_1(R_2)$ 基を示し、 n は0または1である。)

本発明で使用されるチタニウムフタロシアニン化合物は、いずれの置換基、置換基数を有していても良い。また、単独または二種類以上の化学構造式を示すチタニウムフタロシアニン化合物の混合物であっても良い。

従来、報告されている結晶性粗大粒子を電荷発生

層に含有した電子写真感光体は、光吸収効率の低下により、キャリア発生数が減少し光感度が低下する。また電荷発生層が不均一のため電荷輸送層に対するキャリアの注入効率も低下し、その結果、静電特性としては、インダクション現象が起きたり、表面電位が低下したり、繰り返し使用時の電位安定性が劣る等の感光体の感度上好ましくない現象が生じる。また、画像としても均質性を欠き、微小な欠陥を生じる。

電荷発生層として使用されるオキソチタニウムフタロシアニンは、 $\lambda = 1.5418(\text{\AA})$ の $\text{Cu K}\alpha$ の放射線を用いて $2\theta (\pm 2^\circ) = 9.2^\circ$ 、 13.1° 、 20.7° 、 26.2° および 27.1° (θ はブラッグ角)にX線回折ピークを持つもの(特開昭59-49544号)、 $2\theta = 7.5^\circ$ 、 12.6° 、 13.0° 、 25.4° 、 26.2° および 28.6° にX線回折ピークを持つもの(特開昭59-166959号)、 $2\theta = 7.5^\circ$ 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° および 28.7° にX線回折ピークを持つ α 型(特開昭61-239248号)、 $2\theta = 9.3^\circ$ 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、

20.8°, 23.3°, 26.3°および27.1°にX線回折ピークを持つβ型(特開昭62-67094号; USP 4,664,997号)が公知であるが、それぞれの方法で合成および溶剤で精製された材料は前記記載の理由で問題が多く、高品位の感光体であるとは言い難い。本発明のチタニウムフタロシアニン化合物を電荷発生剤として用いた感光体は、以上に示したオキソチタニウムフタロシアニンに比べて光露光時の感度が良く、分光感度も600~800(nm)の範囲でほぼ一定の良好な値を示す。

以下に本発明のγ型チタニウムフタロシアニン化合物の製造方法を示す。

一般的にフタロシアニンは、フタロジニトリルと金属塩化物とを加熱融解または有機溶媒存在下で加熱するフタロジニトリル法、無水フタル酸を尿素および金属塩化物と加熱融解または有機溶媒存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、ジリチウムフタロシアニンと金属塩を反応させる方法があるが、これらに限定されるものではない。また有機溶媒としては、α-クロロナフタレン、β-クロロナフタレン、α-

-メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロロトルエンなどの反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。すなわち、本発明のチタニウムフタロシアニン化合物は、例えばフタロジニトリルとチタニウム化合物(望ましくは副生成物が少なく低価格である四塩化チタン)上記の有機溶媒中、150~300℃の温度範囲で加熱攪拌して合成することが出来る。また、フタロジニトリルの代りに、ジイミノイソインドリンなどのインドリン系化合物、もしくは、1-アミノ-3-イミノイソインドレニンなどのインドレニン系化合物を使用することも出来、チタニウム化合物も、四塩化チタンに限らず、三塩化チタン、四臭化チタンなどであっても良い。

本発明で使用するチタニウムを含有するフタロシアニンは、モーザーおよびトーマスの「フタロシアニン化合物」(Moser and Thomas "Phthalocyanine Compounds")等の公知方法および前記の適切な方法によ

って得られた合成物を酸、アルカリ、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、α-クロロナフタレン、トルエン、ジオキサソ、キシレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロプロパン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルホルムアミド等により精製して得られる。精製法としては洗浄法、再結晶法、ソックスレー等の抽出法、および熱蒸餾法などがある。また、昇華精製することも可能である。精製方法は、これらに限られるものではなく、未反応物、反応副生成物および不純物を取り除く作用であればいずれでも良い。

なお、本発明に係わるチタニウムフタロシアニン化合物とは、主としてTiOを中心核とするフタロシアニン化合物である。但し、TiCl₂、TiBr₂等を中心核とするものを出発材料として使用することができるが、種々の処理によって簡単に中心核がTiOとなるためにTiCl₂、TiBr₂等を中心核とするものは安定して得にくい。また、チタニウムフタロシアニン化合物として、低ハロゲン

化チタニウムフタロシアニン化合物であってもよい。

以上の方法で得られたチタニウムフタロシアニン化合物は、十分な感度および諸特性を有するものではない。従って、さらに結晶転移工程を加えて目的の結晶を得ることが出来る。本発明のチタニウムフタロシアニン化合物は、以下の工程で製造される。すなわち、前記工程で作製したチタニウムフタロシアニン化合物に、アシッドベースティングまたはアシッドスラリー法により処理を行う。

アシッドベースティング法、アシッドスラリー法は、従来より知られている硫酸等の強酸を用いる顔料化法である。粗顔料(crude pigment)をやや大量の濃硫酸等に溶解して処理するのがアシッドベースティング法であり、顔料を溶解するには不十分な量と濃度の硫酸等で処理する方法がアシッドスラリー法である。

アシッドベースティング法またはアシッドスラリー法などの化学的方法により処理した後にアルコール系、ハロゲン系、エステル系およびエーテル系などの極性の強い溶媒で精製および機械的磨砕法で結晶性の調整を行うことにより、本発明のγ型チタニ

ウムフタロシアニン化合物結晶が得られる。本発明の γ 型チタニウムフタロシアニン化合物は、一次粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、電荷発生剤として使用する場合、機械的磨砕方法によりさらに微細化することが望ましい。

本法のチタニウムフタロシアニン化合物は、電荷発生層の塗工性を向上すること、および安定的に高感度を得ることを目的として、粒子を均一にする工程が必要である。すなわち、チタニウムフタロシアニン化合物の化学的処理直後の粒子、または処理後にアルコール、ハロゲン、エーテル系、セロソルブ系等の溶剤により結晶を整えた粒子を機械的ミリング法により、歪力やせん断力を加えて調整される。

使用される装置としては、ニーダー、パンバリーミキサー、アトライター、エッジランナーミル、ロールミル、ボールミル、サンドミル、SPBXミル、ホモミキサー、ディスパーザー、アジター、ジョークラッシャー、スタンプミル、カッターミル、マイクロナイザー等があるが、これらに限られるものではない。

化合物のX線回折ピークの結晶面が得られるのである。

本発明により得られたチタニウムフタロシアニン化合物を用いた電荷発生層は、光吸収効率の大きな均一層であり、電荷発生層中の粒子間、電荷発生層と電荷移動層の間、電荷発生層と下引き層または導電性基板の間の空隙が少なく、繰り返し使用時での、電位安定性、明部電位の上昇防止等の電子写真感光体としての特性、および、画像欠陥の減少、耐刷性等、多くの要求を満足する電子写真感光体を得ることができる。

n型感光体は、導電性基板上に、下引き層、電荷発生層、電荷移動層の順に積層し作成される。またp型感光体は、下引き層上に電荷移動層、電荷発生層の順に積層したもの、または、下引き層上に電荷発生剤と電荷移動剤とを適当な樹脂と共に分散塗工し作成されたものがある。両感光体ともに必要があれば表面保護およびトナーによるフィルミング防止等の意味でオーバーコート層を設けることも出来る。また、下引き層は、必要がなければ除くことが出来る。

本発明のチタニウムフタロシアニン化合物は、前

使用される分散メディアとしては、例えば、ガラスビーズ、スチールビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナボール、ジルコニアボール、鋼球、フリント石が挙げられるが、必ずしも必要ではない。

また、必要があれば、食塩やばう硝等の磨砕助剤を使用することも可能である。粒子の調整は歪力やせん断力が試料に最も効率良く加わる乾式法、または粒子の均一調整の容易な湿式法が選択される。湿式法は、ミリング時に液状の溶剤を使用する。例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール系溶剤、ハロゲン系溶剤、セロソルブ系溶剤、エーテル系溶剤等の中から1種以上選択される。

本発明のチタニウムフタロシアニン化合物を得るためには、 50°C 以下の温度が好ましい。ミリング時の発熱のために $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ まで発熱するが、外部より加熱を加えずにミリングを続けることにより安定した温度が得られる。すなわち、加熱による結晶の成長を押さえ、ミリングにより結晶を転移することにより、本発明のチタニウムフタロシアニン化

記各種感光体についてすべて好適に用いられる。また、電荷発生層は、チタニウムフタロシアニン化合物と樹脂とを適切な溶媒とで分散塗工して得られるが、必要であれば、樹脂を除いて溶媒のみで分散塗工しても使用出来る。

なお、本発明のチタニウムフタロシアニン化合物は、樹脂、溶媒により分散塗液とするとき、一部結晶転移が起きることがあるが、 γ 型結晶型および他の結晶型が混合されたものも使用可能である。さらに、結晶転移防止剤を併用することもできる。

また電荷発生層を蒸着により得ることは公知であるが、本発明により得られた材料は、微小な一次粒子まで処理され、また粒子間に存在した不純物が除去されるためにきわめて効率良く蒸着することが出来る、蒸着用材料としても有効である。

感光体の塗工は、スピンコーター、アプリケーション、スプレーコーター、ペーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター装置を用いて行ない、乾燥は、 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{分}\sim 6\text{時間}$ の範囲で静止または送風条件下で行なう。乾燥後膜厚は 0.0

1から5ミクロン、望ましくは0.1から1ミクロンになるように塗工される。

電荷発生層を塗工によって形成する際に用いるバインダーとしては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリケトン樹脂、ポリ塩化ビニル、塩ビ-酸ビ共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、10.0重量%以下、好ましくは4.0重量%以下が適している。またこれらの樹脂は、1種または2種以上

組合せて用いても良い。これらの樹脂を溶解する溶剤は樹脂の種類によって異なり、後述する電荷発生層や下引き層を塗工時に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的にはベンゼン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ、などのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、およびジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が用いられる。蒸着法により電荷発生層を形成することも出来、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Torr程度の真空下で蒸着し、膜厚は0.01から5 μ m、望ましくは0.05から0.5 μ mが良い。

電荷移動層は、電荷移動剤単体または結着剤樹脂

に溶解分散させて形成される。電荷移動物質は、スチリル系化合物、望ましくは前記一般式(1)の化合物で好適であるが、電荷移動能力があれば、いずれの物質でも良い。スチリル系化合物以外では、ヒドラゾン系、ピラゾリン系、オキサゾール系、オキサジアゾール系、スチルベン系、チアゾール系、トリアリールメタン系、カルバゾール系化合物等が挙げられるが、これらに限られるものではない。また、これらの電荷移動剤は1種または2種以上組み合わせて用いることができる。電荷移動層に用いられるバインダーは電荷発生層の塗工時に使用した前記樹脂の中から選択される。樹脂および電荷移動剤を溶解する溶剤もまた、前記溶剤の中から選択される。使用する樹脂および溶剤は、それぞれ2種以上組み合わせて用いることができる。

乾燥後の膜厚は5から50 μ m、望ましくは10から20 μ mになるように塗工されるものが良い。これらの各層に加えて、帯電性の低下防止、接着性向上などの目的で下引き層を導電性基板上に設けることができる。下引き層として、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合

ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなどのポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ゼラチン、ポリウレタン、ポリビニルブチラールおよび酸化アルミニウムなどの金属酸化物が用いられる。また、酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物、窒化ケイ素、炭化ケイ素やカーボンブラッグなどの導電性および誘電性粒子を樹脂中に含有させて調整することも出来る。

本発明の材料は600~800nmの波長に吸収ピークを持ち、電子写真感光体として複写機、プリンターに用いられるだけでなく、太陽電池、光電変換素子および光ディスク用吸収材料としても好適である。

(実施例)

以下、本発明の実施例について具体的に説明する。例中で部とは、重量部を示す。

実施例 1~7

フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をキノリン150部中で220℃にて4時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除いた。次いで、2%塩

酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製した後にアセトンで精製し、試料を乾燥してオキシチタニウムフタロシアニン(TiOPc)21.3部を得た。

このTiOPc10部を2℃の97%硫酸200部中に少しずつ溶解し、その混合物を1時間、5℃以下の温度を保ちながら攪拌する。続いてこの硫酸溶液を高速攪拌した2000部の氷水中にゆっくりと注水して析出した結晶をろ過する。結晶を酸が残留しなくなるまで蒸留水で洗浄した後に乾燥して9.6部の試料を得た。

前記方法により得た試料を、第1表の方法および条件によりγ型TiOPcに結晶転移させた。

第 1 表

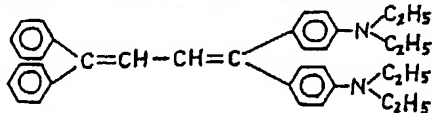
実施例	TiOPc	磨砕助剤	溶 剤	磨砕機	温 度
1	1部	ガラスビーズ 100部	ポリエチレングリコール 50部	サンミル	20~30℃
2	"	ほう硝 100部	ジエチレングリコール 50部	ニーダー	30~40℃
3	"	塩 100部	メチルアルコール 50部	アトマイザー	20~30℃
4	"	なし	メチルアルコール 50部	ホモミキサー	10~20℃
5	"	ガラスビーズ 100部	酢酸エチル 50部	サンミル	20~30℃
6	"	ガラスビーズ 100部	テトラヒドロフラン 50部	"	"
7	"	ガラスビーズ 100部	1,2-ジクロロエタン 50部	"	"

ウムを蒸着したシート上に、ワイヤーバーで塗布した後、乾燥させて膜厚0.5ミクロンの下引き層を持つシートを得た。

本実施例で得たγ型チタニウムフタロシアニン化合物2部をサンミルで充分に微細化した後THF97部に塩ビ酢共重合樹脂1部(ユニオンカーバイド社製VMCH)を溶解した樹脂液とともにボールミルで6時間分散した。

この分散液を下引き層上に塗布し、乾燥させた後、0.2ミクロンの電荷発生層を形成した。

次に電荷移動剤として、一般式(I)の化合物の例示化合物(I-a)1部、ポリカーボネート樹脂(帝人化成工業製バンライトL-1250)1部を塩化メチレン8部で混合溶解した。この液を電荷発生層上に塗布し、乾燥した後、15ミクロンの電荷移動層を形成し、電子写真特性を測定した。



感光体の電子写真特性は、下記の方法で測定した。
静電複写紙試験装置SP-428(川口電機製)

第1表の条件で作製した試料を、X線回折測定によりγ型に転移したことを確認した後に磨砕機から取り出して、2%の希硫酸および2%の水酸化アンモニウムで洗浄した。以上の方法で得た実施例1~7の試料は、すべてブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.3° 、 17.7° 、 24.0° 、 27.2° および 28.6° に明確なX線回折ピークを有するγ型チタニウムフタロシアニン化合物であった。また、本実施例1~7で得られた試料の一次粒子径は、すべて0.2μm以下の均一な粒子であった。

実施例1~7により作製したγ型チタニウムフタロシアニン化合物のCuKα線を用いて測定したX線回折図を第1~7図に示す。

次に実施例1~7で作製したγ型チタニウムフタロシアニン化合物を、電荷発生剤として使用した電子写真感光体の作製方法を述べる。

共重合ナイロン(東レ製アミランCM-8000)10部をエタノール190部とともにボールミルで3時間混合し、溶解させた塗液を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミニ

により、スタティックモード2、コロナ帯電は-5.2KVで、表面電位と5Luxの白色光または1μWの800nmに調整した光を照射して、帯電量が1/2まで減少する時間から白色光半減露光量感度(E1/2)を調べた。電荷移動剤として(I-a)を使用した電子写真感光体の電子写真特性を第2表に示す。

第 2 表

実施例	表面電位 (-V)	半減露光量感度 E 1/2	
		白色光(lux.s)	800nm(μJ/cm ²)
1	720	0.7	0.27
2	735	0.7	0.28
3	710	0.6	0.23
4	710	0.6	0.23
5	720	0.6	0.22
6	725	0.7	0.28
7	720	0.7	0.28

第2表の結果より、本発明のγ型チタニウムフタロシアニン化合物は、電子写真感光体用の電荷発生材料として、極めて優れた感度を有することが確認された。
比較例 1

フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部を230℃で3時間 α -クロロナフタレン150部中で攪拌した後、放冷し、100～130℃で熱処理し、100℃に加熱した α -クロロナフタレンで洗浄する。さらにメタノールで処理した後に水洗してpHが6～8になるまで繰り返す。

得られたウェットケーキをN-メチルピロリドン中で140～150℃で2時間加熱攪拌した後に処理し、メタノールで洗浄、そして、乾燥して15.8部のTiOPcを得た。このTiOPcのX線回折図を測定したところ、第8図に示される β 型のX線回折線を持っていた。更にこのTiOPcを電荷発生剤に使用して実施例1と同様の方法で感光体を作製し電子写真特性を測定した。

比較例 2

フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部を220℃で3時間 α -クロロナフタレン150部中で攪拌した後、処理した。さらに濃アンモニア水200部とともに1時間加熱還流した後にアセトンで洗浄した後に乾燥して20.0部のTiOPcを得た。このTiOPcのX線回折図を第9図に示す。

した電子写真感光体の分光感度を示す。 r 型TiOPcを電荷発生剤に使用した実施例1は、600～800nmの範囲で、ほぼ一定の高感度を有していた。さらに、実施例1～7で作製した感光体を、市販の複写機に装着して画像テストを行った結果、極めて良好な画像が得られた。

〔発明の効果〕

本発明により得られた r 型のチタニウムフタロシアン化合物を電荷発生剤として使用することにより、高感度、繰り返しの安定性が良い電子写真感光体を得ることが出来た。それにより、安定して美しい画像を得ることも可能となり、750nm以上の長波長領域および650nmで高感度を有することから、半導体レーザーおよびLEDを光源とするプリンター用感光体として最適である。

4. 図面の簡単な説明

第1～7図は、それぞれ実施例1～7で作製した r 型チタニウムフタロシアン化合物のCuK α 線を用いて測定したX線回折図、第8図は比較例1で作製した β 型のTiOPcのX線回折図、第9図は比較例2で作製した α 型TiOPcのX線回折図、

X線回折ピークより α 型であることがわかった。このTiOPcを電荷発生剤に使用して実施例1と同様の方法で感光体を作製し電子写真特性を測定した。結果を第3表に示す。

第 3 表

比較例	表面電位 (-V)	半減露光量感度 $E_{1/2}$ 白色光(1ux.s) 800nm($\mu J/cm^2$)	
1	710	1.3	0.64
2	635	1.1	0.49

以上の結果より、比較例1および2の、 β および α 型のTiOPcは、 r 型TiOPcよりも感度が劣っていることがわかる。

実施例1、比較例1および2で作製した電子写真感光体の電荷発生層の吸収スペクトルをそれぞれ第10、11および12図に示す。実施例1の r 型は600～820nmの範囲で、ほぼ一定の吸収値が得られているが、比較例1の β 型は、 $\lambda_{max}=770nm$ 、比較例2の α 型は $\lambda_{max}=830nm$ であり、600～800nmの範囲で一定の吸収を有していない欠点があった。

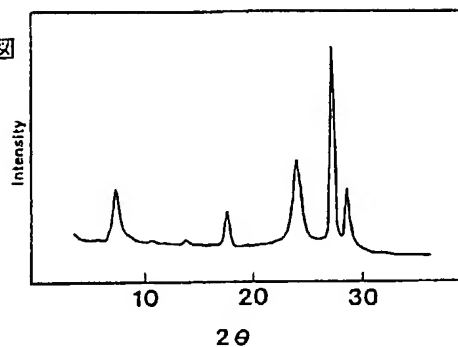
第13図に、実施例1、比較例1および2で作製

第10、11、12図は実施例1、比較例1および2で作製した感光体の電荷発生層の吸収スペクトル、第13図は、実施例1、比較例1および2の感光体の分光感度、をそれぞれ示す。

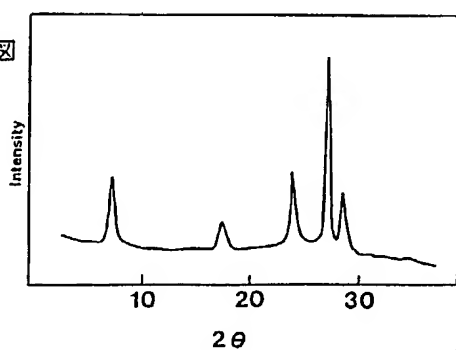
特許出願人

東洋インキ製造株式会社

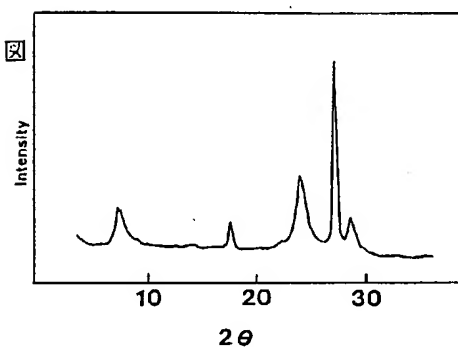
第 1 図



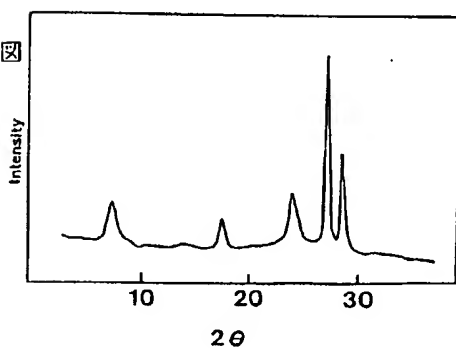
第 2 図



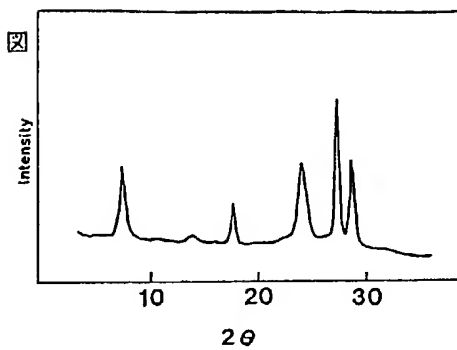
第 5 図



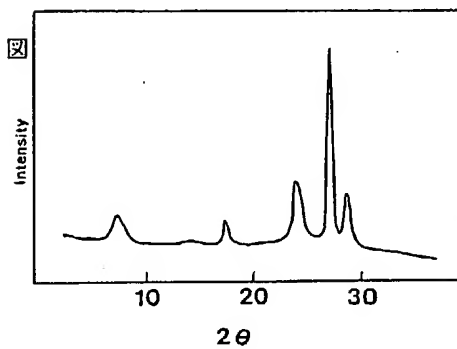
第 6 図



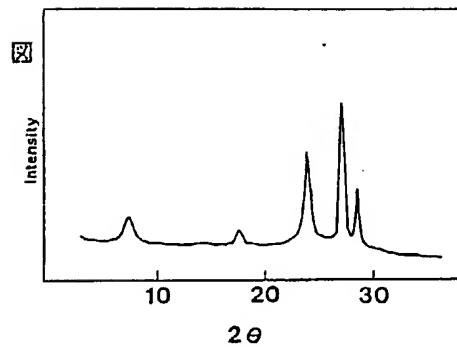
第 3 図



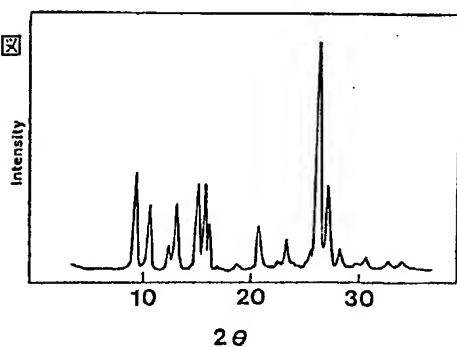
第 4 図



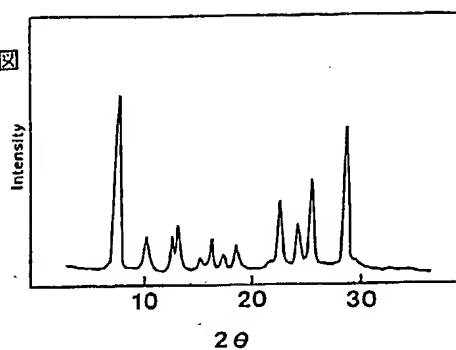
第 7 図



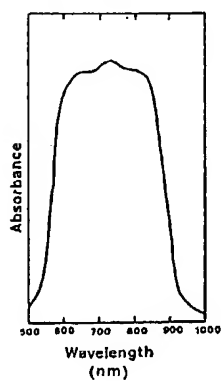
第 8 図



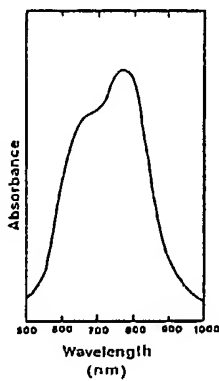
第 9 図



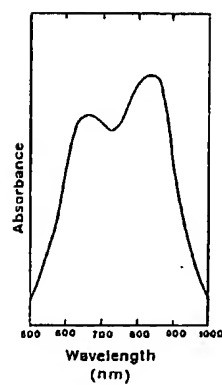
第 10 図



第 11 図



第 12 図



第 13 図

